

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-79367

(P2001-79367A)

(43)公開日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 0 1 D 65/08		B 0 1 D 65/08	4 D 0 0 6
61/02	5 0 0	61/02	5 0 0
61/14	5 0 0	61/14	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-259624

(22)出願日 平成11年9月14日(1999.9.14)

(71)出願人 000005452

日立プラント建設株式会社

東京都千代田区内神田1丁目1番14号

(72)発明者 吉川 慎一

東京都千代田区内神田一丁目1番14号 日立プラント建設株式会社内

(72)発明者 鈴木 恒雄

東京都千代田区内神田一丁目1番14号 日立プラント建設株式会社内

(72)発明者 大熊 那夫紀

東京都千代田区内神田一丁目1番14号 日立プラント建設株式会社内

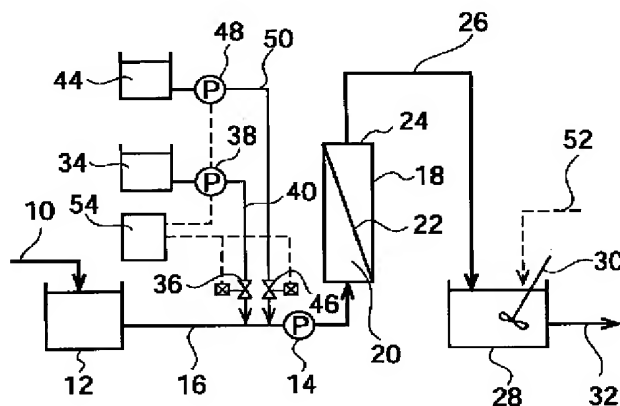
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 膜分離方法及びその装置

(57)【要約】

【課題】 膜表面でのマンガ酸化物の固着、成長を最小限に抑えることによって、膜の閉塞を防ぐ。

【解決手段】 マンガンイオンを含む原水を膜モジュール18に供給して膜透過するに際して、管路16内を流れる原水に酸化剤槽34からの次亜塩素酸ナトリウム溶液を所定時間添加した後、前記原水に薬液槽44からの亜硫酸水素ナトリウム溶液を所定時間添加する。この操作を間欠的に繰り返すことによって、透過膜22の表面での微生物の繁殖と、二酸化マンガンの固着、成長を防止して膜の閉塞を防ぎ、低い透過抵抗での長時間の透過運転を可能にする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】マンガンイオンを含む原水を滲過膜によって滲過する膜分離方法において、前記原水に亜硫酸水素ナトリウムを間欠的に添加して滲過することを特徴とする膜分離方法。

【請求項2】マンガンイオンを含む原水を滲過膜によって滲過する膜分離方法において、前記原水に酸化剤と亜硫酸水素ナトリウムとを交互に添加して滲過することを特徴とする膜分離方法。

【請求項3】膜モジュールと、この膜モジュールにマンガンイオンを含む原水を供給する原水供給手段と、前記原水に酸化剤を添加する酸化剤添加手段と、前記原水に亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加する亜硫酸水素ナトリウム添加手段と、前記膜モジュールを透過した処理水を貯留する処理水槽と、この処理水槽に配設された攪拌手段とを具備したことを特徴とする膜分離装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は膜分離方法及びその装置に係り、特にマンガンイオンを含む原水を滲過膜によって滲過する膜分離方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来技術】原水を滲過膜によって滲過する膜分離方法においては、滲過によって膜表面に原水中の懸濁物質が付着したり、微生物が繁殖することによって、膜の滲過抵抗を上昇させ、ひいては膜を閉塞させる。このため、膜の表面を定期的に洗浄することが行われている。

【0003】しかしながら、物理的な洗浄のみでは膜表面に繁殖した微生物を除去することが困難であるため、滲過操作の過程で前記原水に間欠的又は連続的に次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を添加し、前記微生物を酸化分解することによって膜の閉塞を防止する方法が知られている。この方法によれば膜を透過した処理水中の未反応の酸化剤が消毒剤として作用し、飲料用として好適であるという利点もある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、原水に次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を添加する上記の方法は膜表面での微生物の繁殖を防止する点では有効であるが、本発明者の知見によれば新たな問題点が生じることが判った。すなわち、原水中には通常微量の鉄イオンやマンガンイオンが含まれており、これらの金属イオンが前記酸化剤によって酸化することによって、金属酸化物として析出し、これらが膜表面に固着して、膜を閉塞させることが判明した。特に、マンガンの酸化物である二酸化マンガンの結晶は一度膜表面に付着すると、その自触媒作用によってマンガンの酸化を促進させ結晶の粗大化を招き、上記膜の閉塞を早める。

【0005】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消し、マンガンイオンを含む原水を膜滲過する場合に

においても、膜表面でのマンガン酸化物の固着、成長を最小限に抑えることによって、膜の閉塞を防ぎ、低い滲過抵抗で長時間の滲過運転を行うことができる膜分離方法とその装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る膜分離方法は、マンガンイオンを含む原水を滲過膜によって滲過する膜分離方法において、前記原水に亜硫酸水素ナトリウムを間欠的に添加して滲過することを特徴とする。

【0007】また、本発明に係る膜分離方法は、マンガンイオンを含む原水を滲過膜によって滲過する膜分離方法において、前記原水に酸化剤と亜硫酸水素ナトリウムとを交互に添加して滲過することを特徴とする。

【0008】また、本発明に係る膜分離装置は、膜モジュールと、この膜モジュールにマンガンイオンを含む原水を供給する原水供給手段と、前記原水に酸化剤を添加する酸化剤添加手段と、前記原水に亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加する亜硫酸水素ナトリウム添加手段と、前記膜モジュールを透過した処理水を貯留する処理水槽と、この処理水槽に配設された攪拌手段とを具備したことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】図1は本発明の実施の形態を示す装置系統図である。原水は管路10から原水槽12に導入される。原水槽12にはポンプ14を備えた管路16が接続され、この管路16の一端は膜モジュール18の原水側20に接続されている。膜モジュール18は滲過膜22によって原水側20と透過水側24とに区画され、透過水側24は管路26を介して処理水槽28に接続している。処理水槽28には攪拌機30が配設されるとともに、処理水の出口管路32が接続されている。

【0010】前記膜モジュール18に用いられる滲過膜22の種類は特に限定されず、精密滲過膜、限外滲過膜、ナノ滲過膜、逆浸透膜のいずれであってもよい。また、膜の型式も特に限定されず、中空糸膜、平膜、チューブラー型膜のいずれであってもよい。

【0011】前記管路16には、酸化剤添加手段及び亜硫酸水素ナトリウム添加手段が接続されている。すなわち、酸化剤添加手段は次亜塩素酸ナトリウム溶液を貯留する酸化剤槽34と、この酸化剤槽34と前記管路16とを開閉弁36を介して接続するとともにその途中にポンプ38を備えた管路40とからなる。また、亜硫酸水素ナトリウム添加手段は亜硫酸水素ナトリウム溶液を貯留する薬液槽42と、この薬液槽42と前記管路16とを開閉弁48を介して接続するとともにその途中にポンプ50を備えた管路52とからなる。また、符号54は制御器であり、内蔵したタイマーによって、前記開閉弁36、46の開閉、並びに前記ポンプ38、48のON、OFFを制御する。

【0012】上記の構成において、原水は原水槽12か

らポンプ14によって膜モジュール18に供給され、滲過膜22で滲過される。滲過により得られた処理水は管路26から処理水槽28へ送られ、ここで一旦貯留された後、管路32から目的の場所に送水される。

【0013】この滲過工程において、前記制御器54では図2に示すサイクルで前記酸化剤添加手段及び亜硫酸水素ナトリウム添加手段を1サイクルの時間Tが下記の式1で実行されるように制御する。

【0014】

【式1】 $T = t_1 + t_2 + t_3 + t_4$

【0015】上記式1において、 $t_1$ 、 $t_3$ は原水のみを通水する時間帯、 $t_2$ は原水に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加する時間帯、 $t_4$ は原水に亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加する時間帯であり、1サイクルの時間Tは通常20分間～24時間とする。

【0016】まず、原水のみを通水する時間 $t_1$ の運転後、前記制御器54によって開閉弁36を開とし、ポンプ38を稼働させることによって、時間 $t_2$ の間、管路16内を流れる原水に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加する。その添加量は原水に対する次亜塩素酸ナトリウムの濃度が1～20ppmとなるようにし、時間 $t_2$ は1～30分間程度とする。この次亜塩素酸ナトリウム溶液が添加された原水が前記膜モジュール18の滲過膜22の膜表面に到達すると、膜面に付着して繁殖しようとしている微生物が次亜塩素酸ナトリウムの作用によって酸化分解され死滅する。このため、膜面での微生物の繁殖による膜の閉塞を防止することができる。

【0017】しかしながら、原水中にマンガンイオンが含まれている場合には、前記したようにマンガンイオンが次亜塩素酸ナトリウムの作用によって酸化して、二酸化マンガンが析出する。この二酸化マンガンが膜表面に固着して、膜を閉塞させるという弊害が生じる。このため、次亜塩素酸ナトリウム溶液の添加操作を停止後、時間 $t_3$ の間は原水のみを通水し、次いで前記制御器54によって開閉弁46を開とし、ポンプ48を稼働させることによって、時間 $t_4$ の間、管路16内を流れる原水に亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加する。なお、上記の時間 $t_3$ の原水のみを通水する運転は、前段で添加した次亜塩素酸ナトリウムと後段で添加する亜硫酸水素ナトリウムとが前記滲過膜22の手前で接触して中和されることを防止するためであり、この目的のために時間 $t_3$ として数分間原水のみを通水し、管路16内及び膜モジュール18の原水側20内を次亜塩素酸ナトリウムを含まない原水に置換する。

【0018】前記亜硫酸水素ナトリウムの添加量は原水に対して3～10ppmとし、時間 $t_4$ は1～10分間程度とする。亜硫酸水素ナトリウム溶液が添加された原水が前記膜モジュール18の滲過膜22の膜表面に到達すると、膜表面に固着していた二酸化マンガン（厳密には二酸化マンガンの水和物）が亜硫酸水素ナトリウムの

作用によって、下記の式2のように還元し溶解する。このため、膜面での二酸化マンガンの固着、成長による膜の閉塞を防止することができる。

【0019】

【式2】 $MnO_2 \cdot nH_2O + 2NaHSO_3 \rightarrow MnSO_4 + Na_2SO_3 + (n+1)H_2O$

【0020】上記式2の反応生成物及び反応に寄与しなかった余剰の亜硫酸水素ナトリウムは水溶性であるため、滲過膜22を透過し、処理水に溶解して処理水槽28に至る。処理水槽28中の処理水には前記次亜塩素酸ナトリウムを添加した際の余剰の次亜塩素酸ナトリウムが溶解している。したがって、上記余剰の亜硫酸水素ナトリウムは下記の式3に示される反応によって中和される。

【0021】

【式3】

$NaHSO_3 + NaClO \rightarrow NaHSO_4 + NaCl$

【0022】このため、次亜塩素酸ナトリウムがやや過剰となるように、前記次亜塩素酸ナトリウム溶液と亜硫酸水素ナトリウム溶液の添加量を調整すれば、処理水中に亜硫酸水素ナトリウムが残存することを回避することができる。

【0023】上記式3の反応が速やかに達成するように、処理水槽28に配設した攪拌機30を稼働させることが好ましい。なお、前記図2に示した1サイクルの各時間帯毎に処理水の性状が微妙に変化するので、攪拌機30は上記式3の反応促進の目的以外にも、処理水の性状を均一化することを目的として、随時稼働させることが好ましい。処理水槽28内の処理水の攪拌手段としては、攪拌機30に替えて、例えば循環ポンプを用いてもよい。

【0024】図3、図4に滲過工程における1サイクルの時間Tの変形例を示す。図3に示す例は、1サイクルの時間Tとして、原水のみを通水する時間帯 $t_1$ と原水に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加する時間帯 $t_2$ とを3回繰り返した後、図2の場合と同様に原水のみを通水する時間帯 $t_3$ 、原水に亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加する時間帯 $t_4$ によって構成したものである。この変形例は、原水中の微生物が比較的多く、マンガンイオンが少ないときに適している。

【0025】図4に示す例は、1サイクルの時間Tを、原水のみを通水する時間帯 $t_1$ と原水に亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加する時間帯 $t_4$ によって構成したものであり、図1においては酸化剤添加手段が除外された装置構成となる。この変形例は、滲過膜が多少の微生物の繁殖に影響されない種類である場合や、原水中に微生物が少なく、マンガンイオンが比較的多いときに適している。亜硫酸水素ナトリウムは次亜塩素酸ナトリウムのような微生物を酸化分解して死滅させるような作用はないが、微生物、特に好気性の微生物の繁殖を抑止する作

用がある。但し、この変形例では、必要以上の亜硫酸水素ナトリウムを添加すると、処理水中に余剰の亜硫酸水素ナトリウムが残存することになる。したがって、この余剰の亜硫酸水素ナトリウムを中和するためには、例えば図1において処理槽28に酸化剤52を直接に添加すればよい。

【0026】前記実施例の説明では、汙過工程における1サイクルの内容について主に説明した。しかし、長時間の運転によって、汙過抵抗が一定の値以上になった場合は、上述の汙過工程とは別に、洗浄工程を必要に応じて実施し透過流束の回復を図る。洗浄は薬液洗浄、空気洗浄、逆圧洗浄など公知の方法が膜モジュールの使用状況に合わせて適宜選択される。

【0027】

【発明の効果】上述のように本発明によれば、マンガニオンを含む原水を膜汙過する場合において、膜表面でのマンガニ酸化物の固着、成長を最小限に抑えることによって、膜の閉塞を防ぎ、低い汙過抵抗で長時間の汙過運転を行うことができるという格別の効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態を示す装置系統図である。

【図2】本発明の汙過工程における1サイクルの内容を示すタイムチャートである。

【図3】本発明の汙過工程における1サイクルの変形例を示すタイムチャートである。

【図4】本発明の汙過工程における1サイクルの変形例を示すタイムチャートである。

【符号の説明】

12……原水槽  
18……膜モジュール  
22……汙過膜  
28……処理水槽  
30……攪拌機  
34……酸化剤槽  
44……薬液槽  
54……制御器

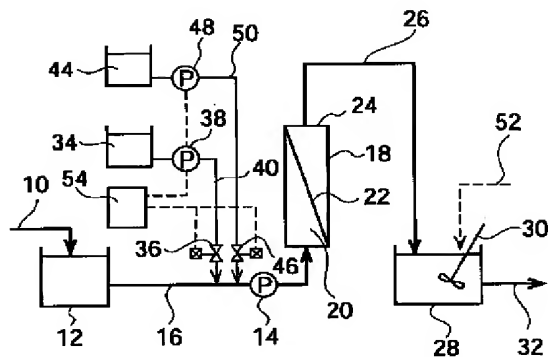
$t_1$ ……原水のみを通水する時間帯

$t_2$ ……原水に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加する時間帯

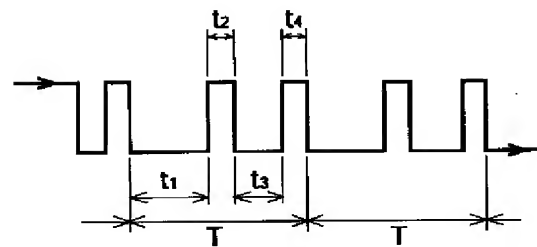
$t_3$ ……原水のみを通水する時間帯

$t_4$ ……原水に亜硫酸水素ナトリウム溶液を添加する時間帯

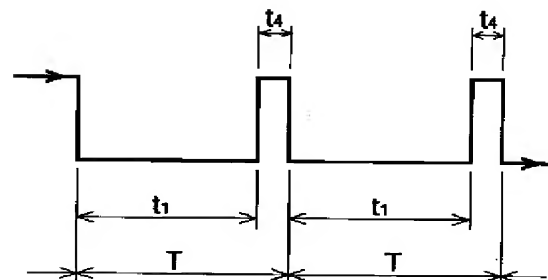
【図1】



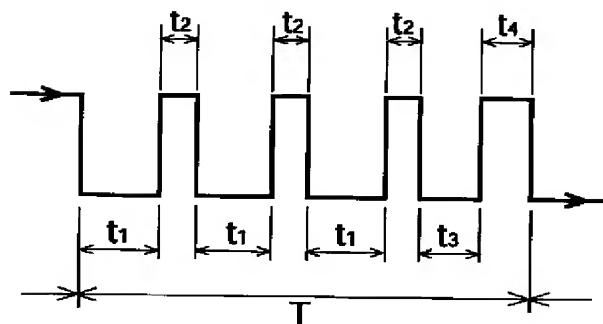
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 北沢 照啓  
東京都千代田区内神田一丁目1番14号 日  
立プラント建設株式会社内

(72)発明者 奥野 裕  
東京都千代田区内神田一丁目1番14号 日  
立プラント建設株式会社内

Fターム(参考) 4D006 GA03 GA05 GA06 GA07 HA01  
HA21 HA41 KA33 KD24 KD30  
KE11R KE28R PA01 PB02  
PB24 PB27